

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002398

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-039461
Filing date: 17 February 2004 (17.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 7 日
Date of Application:

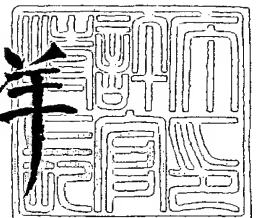
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 9 4 6 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 3 9 4 6 1]

出 願 人 東レ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 60F01830-A
【提出日】 平成16年 2月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 27/36
B29C 55/12

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地 東レ株式会社三島工場内
【氏名】 小林 淳

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地 東レ株式会社三島工場内
【氏名】 西垣 泰男

【特許出願人】
【識別番号】 000003159
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
【氏名又は名称】 東レ株式会社
【代表者】 榊原 定征
【電話番号】 077-533-8173

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005186
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

フィルム厚み方向の全反射ラマン結晶化指数 I_c が、 $8\text{cm}^{-1} \sim 15\text{cm}^{-1}$ であり、かつ I_c の最大値と最小値の差が 1cm^{-1} 以下であることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 2】

フィルム平面方向の I_c の最大値と最小値の差が 1cm^{-1} 以下であることを特徴とする請求項1に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 3】

ポリエステルがポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1または2に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 4】

リニア記録方式の磁気記録媒体用ベースフィルムとして用いられることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 5】

重層メタル塗布型デジタル記録方式の磁気記録媒体用ベースフィルムとして用いられることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【書類名】明細書

【発明の名称】二軸配向ポリエステルフィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁気記録材料、電子材料、製版フィルム、昇華型リボン、包装材料に用いられるポリエステルフィルムに関する。詳しくは、フィルム厚み方向における結晶化指数、及び結晶化指数のばらつきを特定の範囲に収め、高温保管や加熱処理時の微小な平面性悪化を防止することにより、高密度磁気記録媒体、特にリニア記録方式である重層メタル塗布型デジタル記録媒体用ベースフィルムとして用いたときに有用な二軸配向ポリエステルフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、データストレージ用やデジタルビデオテープ用などの磁気記録媒体においては、高密度化、高容量化が進んでいる。一般にこのような磁気記録媒体に用いられる記録方式には図1に示すようなヘリカル記録方式と、図2に示すようなリニア記録方式がある。ヘリカル記録方式は2つのリールを持つカートリッジからテープを引き出して、高速回転する円筒型のヘッドをスキャンさせ、テープに対して斜めに読み書きを行うのに対し、リニア記録方式は1つのリールを持つカートリッジからテープをヘッドに誘導し、テープに対して長手方向に一直線に読み書きを行う。リニア記録方式はヘリカル記録方式と比較して記録密度は低い、テープのヘッドに対する巻き込みが緩やかであるためテープへのダメージが少なく、データストレージ用として高い信頼性を持つ。

【0003】

最近このようなリニア記録方式を採用するLTO(Linear Tape Open)やSDLT(Super Digital Linear Tape)において1巻で100GB以上の高容量を有するものが開発されている。高容量化には、一般に1. トラック数増加 2. 記録波長の短波長化 3. テープ長増大の3つの方法がある。まずトラック数を多くすると1トラックの幅が狭くなるためテープ幅方向の寸法安定性の制御が重要となる。また記録波長を短波長化した上で、十分な電磁変換特性を実現するためには表面平滑性が求められる。さらに、磁気記録媒体のカートリッジの大きさは基本的に変わらないので、1巻当たりのテープ長を長くするためにはテープの薄膜化及びそれに伴う高強度化が必須である。これら3つの視点から、これまでテープ幅方向の温度膨張係数や湿度膨張係数の最適化(特許文献1、特許文献2及び特許文献3参照)、添加粒子の小径化(特許文献1、2及び特許文献3参照)、延伸倍率アップによるベースフィルムの高強度化(特許文献2及び特許文献3参照)、さらには金属補強による高強度化(特許文献1参照)等数多くの検討がなされてきた。しかし、これらの技術を用いても1巻で100GB以上の高容量を有するリニア記録方式の磁気記録媒体用としては十分な電磁変換特性が得られなかった。調査の結果、高温保管やフィルム加工時の熱負荷によるフィルム表面の微小な平面性の悪化が磁気記録媒体の特性に影響を与えていることが明らかになった。

【0004】

一般にリニア記録方式においてはテープの巻き込みが緩やかで、ヘッドがテープを垂直方向に押す力が弱いために、ヘリカル記録方式の場合よりもスペーシングロスが発生しやすい。近年記録波長が $0.6\mu\text{m}$ を下回るほど低波長化し、より一層の表面微細制御が求められているにもかかわらず、公知の技術では依然として温度膨張係数、湿度膨張係数、強度、結晶化度といったフィルム全体の平均値を表す物性で検討を続けている。これらの特性では、現在課題とするような微小なレベルでの平面性の制御はできない。

【特許文献1】特開2002-329312号公報(第2～3頁)

【特許文献2】W000-076749号公報(第4～11頁)

【特許文献3】特開2003-67913号公報(第2～8頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上述の問題に対し、フィルム厚み方向の全反射ラマン結晶化指数、及び結晶化指数のばらつきをある特定の範囲に制御することにより、高温保管やフィルム加工時の熱負荷によるフィルム表面の微小平面性悪化を防止したフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記した本発明の課題は、フィルム厚み方向の全反射ラマン結晶化指数 I_c が、 8cm^{-1} ~ 15cm^{-1} 以下であり、かつ I_c の最大値と最小値の差を 1cm^{-1} 以下とすることにより達成できる。

【発明の効果】

【0007】

本発明により、高温保管や加工時の熱負荷後も微小平面性が良好なフィルムが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明におけるポリエステルフィルムは、フィルム厚み方向における全反射ラマン結晶化指数 I_c が $8\sim 15\text{cm}^{-1}$ 、好ましくは $10\sim 14.5\text{cm}^{-1}$ 、更に好ましくは $12\sim 14\text{cm}^{-1}$ である。全反射ラマン結晶化指数は、フィルムの結晶性をミクロン単位で分析することが可能で、値が小さいほど構造が安定していることを示す。 I_c が 15cm^{-1} より大きいと構造が安定せず、熱負荷による収縮が発生し微小平面性が悪化するため好ましくない。一方、 I_c が 8cm^{-1} より小さくなるまで構造を安定化させるためには延伸倍率をかなり大きくする必要がある、破れが頻発し生産上好ましくない。

【0009】

また、厚み方向の I_c のばらつきは 1cm^{-1} 以下、好ましくは、 0.8cm^{-1} 以下、さらに好ましくは 0.5cm^{-1} 以下である。 1cm^{-1} より大きな結晶化指数のばらつきが存在すると、熱負荷時のフィルム厚み方向における熱収縮度合いが揃わず、フィルム表面の微小平面性が悪化するため好ましくない。また、熱負荷時の収縮ムラを防ぐ観点から、フィルム平面方向の結晶化指数のばらつきも 1cm^{-1} 以下、好ましくは 0.8cm^{-1} 以下、更に好ましくは 0.5cm^{-1} 以下であることが好ましい。

【0010】

本発明の特徴は、従来技術で用いてきた熱収縮率やヤング率のようにマクロな測定法では説明が困難であった、リニア記録方式におけるスペーシングロスや電磁変換特性悪化という課題が、非常にミクロな測定である全反射ラマン結晶化指数により表現できることを見出し、更に結晶化指数を指標として製造条件へ反映させたことにある。従って、熱収縮率やヤング率が同じでも結晶化指数が上述の範囲を超えるものでは効果は得られず、本発明の対象とするものではない。

【0011】

また本発明におけるポリエステルフィルムの長手および幅方向の熱収縮率の和は、3.0% 以下、好ましくは2.5%以下、さらに好ましくは2.0%以下である。熱収縮率の和が3.0% よりも大きいと高温保管、あるいは熱負荷時のフィルム収縮が激しく、微小平面性が悪化しやすいため好ましくない。リニア記録方式においては、フィルム幅方向に張力がほとんどかからない。従ってテープ幅方向の収縮及びそれに伴う微小平面性悪化を防止するため、幅方向の熱収縮率は0.0~1.0%に収めることが好ましい。幅方向の熱収縮率は弛緩処理等の公知の方法により適宜調整することができる。

【0012】

本発明におけるポリエステルフィルムとは、分子配向により高強度フィルムとなるポリエステルであれば特に限定しないが、主としてポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートからなることが好ましい。特に好ましくはクリープ特性が良好であるポリエチレンテレフタレートである。エチレンテレフタレート以外のポリエステル共重合体成分としては、例えばジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペ

ンチルグリコール、ポリエチレングリコール、p-キシリレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどのジオール成分、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などのジカルボン成分、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多官能ジカルボン酸成分、p-オキシエトキシ安息香酸などが使用できる。

【0013】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、単層でも2層以上の積層構造であっても良いが、2層構造の場合は磁気記録媒体として使用した時に磁性層を塗布する層(A)と反対側の層(B)の表面突起形成を容易に制御できるため好ましい。

【0014】

前記二軸配向ポリエステルフィルムの層(A)の、非接触式3次元粗さ計を用いて測定した表面粗さ WRa^A は、0.2~6nmで、好ましくは0.5~4nmである。 WRa^A を0.2nmより小さくすると、ヘッドとテープの滑りが悪化する場合があり好ましくない。6nmを超えると表面が粗くなり過ぎ、高密度磁気記録媒体用として十分な電磁気変換特性が得られない場合があり好ましくない。一方、反対側の層(B)の表面粗さ WRa^B は1~10nm、好ましくは、3~8nmである。1nmよりも小さいとフィルムの巻き取り中にしわなどが入り、巻き姿が不良となる場合があり好ましくない。一方、 WRa^B が10nmよりも大きくなると、表面が粗くなり過ぎるためフィルムロールとして巻き取った際、磁性層を塗布する層(A)に転写するなどの悪影響を及ぼしやすく好ましくない。

【0015】

次に、上記表面粗さを満足するためには層内に不活性粒子を添加することが好ましく、本発明において層(A)に用いられる不活性粒子Iは、平均粒径 dI は好ましくは0.04~0.3 μm 、好ましくは0.05~0.10 μm で、含有量は好ましくは0.001~0.30重量%、より好ましくは0.01~0.25重量%である。本発明の対象とする高密度磁気記録用媒体においては電磁変換特性が悪化することがあるため、平均粒径が0.30 μm よりも大きな粒子を用いることは好ましくない。

【0016】

前記ポリエステルフィルムにおいて、層(B)の厚み t_B は好ましくは0.1~2.0 μm であり、より好ましくは0.2~1.5 μm である。この厚みが、0.1 μm よりも小さくなると粒子が脱落しやすくなり、2.0 μm よりも大きくなると添加粒子の突起形成効果が減少しやすいため、好ましくない。

【0017】

本発明において層(B)に含まれる粒子は1種類であっても2種類以上であってもよく、ポリエステル層(B)の積層厚み t_B と層(B)に添加する最も大きい不活性粒子IIの平均粒径 dII の比(t_B/dII)は好ましくは0.3以上1.0未満、より好ましくは0.4以上0.8未満である。 t_B/dII が1.0以上であるとB層表面が粗くなりすぎ、磁性層を塗布する面へ転写して常温時ですら微小平面性が悪化することがあるため好ましくない。不活性粒子IIの平均粒径 dII は好ましくは0.3 μm ~1.0 μm で、より好ましくは0.4 μm ~0.9 μm 、含有量は好ましくは0.002重量%~0.10重量%、より好ましくは0.005~0.05重量%であり、不活性粒子IIIの平均粒径は粒子IIよりも小さく平均粒径は好ましくは0.1 μm ~0.5 μm 、より好ましくは0.2 μm ~0.4 μm で、含有量は好ましくは0.1重量%~1.0重量%、より好ましくは0.2~0.4重量%である。

【0018】

層(A)および層(B)に含まれる不活性粒子は、球状シリカ、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、炭酸カルシウムなどの無機粒子、またその他有機系高分子粒子としては、架橋ポリスチレン樹脂粒子、架橋シリコン樹脂粒子、架橋アクリル樹脂粒子、架橋スチレン-アクリル樹脂粒子、架橋ポリエステル粒子、ポリイミド粒子、メラミン樹脂粒子等が好ましい。これらの1種もしくは2種以上を選択して用いる。いずれについても、粒子形状・粒子分布は均一なものが好ましく、体積形状係数は好ましくは $f=0.3\sim\pi/6$ であり、より好ましくは $f=0.4\sim\pi/6$ である。体積形状係数 f は、次式で表される。

【0019】

$$f = V/D_m^3$$

ここでVは粒子体積(μm^3), D_m は粒子の投影面における最大径(μm)である。

【0020】

なお、体積形状係数fは粒子が球の時、最大の $\pi/6(=0.52)$ をとる。必要に応じて濾過などを行うことが好ましい。中でも、球状シリカは単分散性に優れ、突起形成を容易に制御でき、本発明の効果がより良好となるため好ましい。また必要に応じて、地肌補強の観点から一次粒径が $0.005\sim 0.10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ の α 型アルミナ、 γ 型アルミナ、 δ 型アルミナ、 θ 型アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタン粒子などから選ばれる不活性粒子を表面突起形成に影響を及ぼさない範囲で含有してもよい。

【0021】

また、本発明におけるポリエステルフィルムは、フィルムの長手方向および幅方向のヤング率がそれぞれ $3500\sim 10000\text{MPa}$ で両者の比(長手/幅)が $0.7\sim 2.5$ であり、好ましくは $1.2\sim 2.2$ 、更に好ましくは $1.5\sim 2.0$ である。長手方向および幅方向のヤング率の比(長手方向/幅方向)が 0.7 よりも小さくなると、長手方向に張力がかかった時の幅方向の寸法変化が大きくなりやすく、トラックズレが発生する場合があるため好ましくない。ヤング率の比を 2.0 よりも大きくするためには長手方向にかなり大きな延伸倍率をかける必要があり、フィルム製膜時に破れが頻発することが多く、生産上好ましくない。

【0022】

また一般にリニア記録方式においてはトラックずれを防止する観点から長手方向に張力がかかったときの幅方向の寸法変化率が小さいことが好ましい。フィルムの長手方向に 32MPa の荷重をかけ、温度 49°C 、湿度 $90\%\text{RH}$ で 72hr 処理した時、処理前後の幅方向の寸法変化が $-0.35\sim 0\%$ 、好ましくは $-0.30\sim -0.10\%$ である。 -0.35% よりも小さいと、磁気テープとして使用した際トラックズレが発生する場合がある。長手方向の強度が大きいほど幅方向の寸法変化率は小さくなる傾向があり、好ましくは長手方向のヤング率は 6000MPa 以上、更に好ましくは 6500MPa 以上である。しかし、長手方向のヤング率が 10000MPa よりも大きくなると、フィルム製膜時の延伸倍率が高くなり、フィルム破断が多発し、製品歩留まりが著しく悪くなる場合があるため好ましくない。一方、長手方向の強度が 3500MPa よりも小さくなると、磁気テープとした時に十分な強度が得られないことがあるため好ましくない。

【0023】

また本発明におけるポリエステルフィルムは、フィルムの幅方向の温度膨張係数は $-10\times 10^{-6}\sim 20\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $-5\times 10^{-6}\sim 15\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ である。更にフィルム幅方向の湿度膨張係数は $0\sim 20\times 10^{-6}/\%\text{RH}$ 、さらに好ましくは $5\times 10^{-6}\sim 15\times 10^{-6}/\%\text{RH}$ である。温度膨張係数及び湿度膨張係数がこの範囲を超えるとデータ書き込み時とデータ読み取り時の温度差や湿度差が大きい場合、テープに書き込まれた磁気情報を固定ヘッドが正しく読みとることができないことがある。温湿度環境の変化があってもデータを正しく読みとるためには各膨張係数を上記範囲におさめることが好ましい。

【0024】

本発明におけるポリエステルフィルムは、本発明の効果を阻害しない範囲で少なくとも片面に水溶性塗剤、あるいは有機溶剤系の塗剤を塗布することにより易接着層を設けても良い。

【0025】

本発明に用いられるポリエステルフィルムの厚さは、高容量化に伴い薄膜化が進んでおり、 $2.0\sim 7.0\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $4.0\sim 6.5\mu\text{m}$ である。 $7.0\mu\text{m}$ よりも厚いとカセットに入るテープ長が短くなり、十分な記録容量が得られない $2.0\mu\text{m}$ よりも薄いテープとした時に十分な強度が得られないため好ましくない。

【0026】

次に本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法について説明する。まず、ポリエステルに不活性粒子を含有せしめる方法としては、例えばジオール成分であるエチレン

グリコールに不活性粒子 I を所定割合にてスラリーの形で分散せしめ、このエチレングリコールスラリーをポリエステル重合完結前の任意段階で添加する。ここで、粒子を添加する際には、例えば、粒子を合成時に得られる水ゾルやアルコールゾルを一旦乾燥させることなく添加すると粒子の分散性が良好であり、滑り性、電磁変換特性を共に良好とすることができる。また粒子の水スラリーを直接所定のポリエステルペレットと混合し、ベント方式の 2 軸混練押出機に供給しポリエステルの練り込む方法も本発明の効果に有効である。

【0027】

粒子の含有量を調節する方法としては、上記方法で高濃度の粒子マスターを作っておき、それを製膜時に粒子を実質的に含有しないポリエステルの希釈して粒子の含有量を調節する方法が有効である。

【0028】

上記の方法にて得られたポリエステルのペレットを所定の割合で混合し、乾燥したのち、公知の溶融積層用押出機に供給し、ポリマーをフィルターにより濾過する。非常に薄い磁性層を塗布する高密度磁気記録媒体用途においては、ごく小さな異物も磁気記録欠陥である DO (ドロップアウト) の原因となるため、フィルターには例えば $1.5\mu\text{m}$ 以上の異物を 95% 以上捕集する高精度のものをを用いることが有効である。続いてスリット状のスリットダイからシート状に押し出し、キャストイングロール上で冷却固化せしめて未延伸フィルムを作る。すなわち、1 から 3 台の押出機、1 から 3 層のマニホールドまたは合流ブロック (例えば矩形合流部を有する合流ブロック) を用いて必要に応じて積層し、口金からシートを押し出し、キャストイングロールで冷却して未延伸フィルムを作る。この場合、背圧の安定化および厚み変動の抑制の観点からポリマ流路にスタティックミキサー、ギヤポンプを設置する方法は有効である。

【0029】

延伸方法は逐次二軸延伸であっても同時二軸延伸であってもよい。例えば逐次延伸の場合、最初の長手方向の延伸が重要であり延伸温度は $90\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ である。延伸温度が 90°C よりも低くなるとフィルムが破断しやすく、延伸温度が 130°C よりも高くなるとフィルム表面が熱ダメージを受けやすくなるため好ましくない。また、延伸ムラ、及びキズを防止する観点からは延伸は 2 段階以上に分けて行うことが好ましく、トータル倍率は $2.5\sim 3.5$ 、好ましくは $2.8\sim 3.3$ 倍である。延伸倍率が 2.5 倍よりも小さいと磁気記録媒体用として必要な強度が得られにくい。一方、倍率が 3.5 倍よりも大きくなると、フィルムにキズが発生しやすいため磁気記録媒体用として使用が難しいばかりでなく、再縦延伸時にフィルムが破断しやすく生産上好ましくない。さらに、延伸ロールとしては、表面の粗さなどを制御しやすい非粘着性のシリコンロールが好ましい。従来技術のようにセラミックスやテフロン (R) 更には金属のロールを用いても可能であるが、粘着によりフィルム表面のみが局部的に加熱され、フィルム表面と内部との結晶化指数にばらつきが発生しやすく好ましくない。さらに延伸ロールの表面粗さ R_a は、 $0.005\sim 1.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ である。 R_a が $1.0\mu\text{m}$ よりも大きいと延伸時ロール表面の凸凹がフィルム表面に転写するため好ましくなく、一方 $0.005\mu\text{m}$ よりも小さいとロールとフィルム地肌が粘着し、フィルムが熱ダメージを受けやすくなるため好ましくない。表面粗さを制御するためには研磨剤の粒度、研磨回数などを適宜調整することが有効である。さらに、延伸部におけるロールとフィルムのトータルの接触時間は 0.1 秒以下、好ましくは 0.08 秒以下にすることがフィルムを製造する上で特に有効である。ロールとフィルムの接触時間が 0.1 秒よりも大きくなると、延伸ロールの熱によりフィルム表面のみが局部的に加熱され、フィルム内部との間の結晶化指数にばらつきが発生、引いては熱負荷時の微小平面性悪化を引き起こすため好ましくない。接触時間を短くする方法としては、例えばフィルムを延伸ロールに巻き付けず、ニップロール間で平行に延伸することが有効である。

【0030】

その後、 $85\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ で幅方向に 2.5~4.5 倍、好ましくは 3.0~3.5 倍延伸する。かかる温度、倍率範囲をはずれると延伸ムラあるいはフィルム破断などの

問題を引き起こし、本発明の特徴とするフィルムが得られにくいいため好ましくない。本発明の目的とする結晶化指数を得るためには、好ましくは130～160℃さらに好ましくは135～145℃で、1.4～2.0倍好ましくは1.6～1.8倍で再縦延伸することが好ましい。特に延伸温度が130℃よりも低いとフィルムが破断しやすく好ましくない。一方160℃よりも高いとフィルム表面が熱によるダメージを受けるため好ましくない。また、1.4倍よりも低いと十分なテープ強度が得られず、2.0倍よりも大きいとフィルムが破断しやすく生産上好ましくない。その後1.0～1.5倍再横延伸した後、205～240℃、好ましくは210～220℃で0.5～20秒、好ましくは1～15秒熱固定を行う。特に熱固定温度が205℃よりも低くなるとフィルムの結晶化が進まないために構造が安定せず、高温保管や熱負荷時に微小平面性が悪化しやすく好ましくない。

【0031】

一方、同時二軸延伸においては延伸時にフィルムとロールが接触することがないため、フィルム表面の局所的な加熱が発生しにくく結晶化指数を制御しやすいため延伸方法としてより好ましい。同時二軸延伸においては未延伸フィルムを、まず長手および幅方向に延伸温度は80～130℃、好ましくは85～110℃で同時に延伸する。延伸温度が80℃よりも低くなるとフィルムが破断しやすく、延伸温度が130℃よりも高くなると磁気記録媒体として用いた時に十分な強度が得られないため好ましくない。また、延伸ムラを防止する観点から、トータル倍率は4～20倍、好ましくは6～15倍である。延伸倍率が4倍よりも小さいと本発明の対象とする高密度磁気記録媒体用として必要十分な強度が得られにくい。一方、倍率が20倍よりも大きくなると、フィルム破断が起りやすく、安定したフィルムの製造が難しい。高密度磁気記録媒体に必要な強度を得るためには、温度140～200℃、好ましくは160～190℃で長手方向及び／又は幅方向に1.2～2.0、好ましくは1.3～1.7倍で再度延伸を行うことが好ましい。その後、205～240℃好ましくは210～220℃で0.5～20秒、好ましくは1～15秒熱固定を行う。熱固定温度が205℃よりも低いとフィルムの結晶化が進まないため構造が安定せず、高温保管や熱負荷時の熱収縮により微小平面性悪化を引き起こしやすいため好ましくない。また本発明の目的を達成するためには、フィルム上下の温度差が20℃以下、好ましくは10℃以下、更に好ましくは5℃以下である。フィルム上下での温度差が20℃よりも大きいと、厚み方向での結晶化指数が均一にならず、熱負荷時に微小平面性の悪化を引き起こしやすいため好ましくない。

【0032】

同時二軸延伸では、ロールによる接触加熱とは異なり、高温空気によってのみフィルムが加熱される。また、同時二軸延伸は最初の延伸温度である90℃前後の温度から熱固定温度である220℃までのゾーンが全て長手方向につながっているため、随伴気流など高温空気の自由な流れによりフィルム上下や幅方向に温度差が発生しやすい延伸方法でもある。温度差を低減する方法としては特に限定されないが、温度の異なるゾーンの間に高温空気の自由な流れを抑制するシャッターなどの設備を設けることが有効である。特に、本発明の特徴とする結晶化指数のばらつきを抑えたフィルムを作成するためには、フィルムとシャッターの隙間は1～250mm、好ましくは2～100mm、更には3～50mmであることが好ましい。隙間が1mmよりも小さいとフィルムがシャッターに接触し破れやすいため、製造が難しく好ましくない。しかしながら、250mmよりも大きいと結晶化指数のばらつきが大きくなり微小平面性が悪化しやすく好ましくない。フィルムとシャッターが接触しないようにするためには、ノズルから吹き出す風速を適宜調整することが有効である。

【0033】

熱負荷時の微小平面性を評価する際には、得られたフィルムに100℃、24hrの熱処理を施した。磁気記録媒体に加工する際、塗剤乾燥時には80～120℃の高温、またキュア時には48～72時間という長時間の熱負荷を受けるためであるが、フィルム加工時の模擬評価であり熱処理方法は特に限定されない。

【実施例】

【0034】

以下、実施例で本発明を詳細に説明する。

【0035】

本発明の特性値の測定方法、並びに効果の評価方法は次の通りである。

A. 粒子の平均粒径

フィルムからポリマをプラズマ低温灰化処理法で除去し、粒子を露出させる。処理条件は、ポリマは灰化されるが粒子は極力ダメージを受けない条件を選択する。その粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、粒子画像をイメージアナライザで処理する。SEMの倍率はおよそ5000~20000倍から適宜選択する。観察箇所をかえて粒子数5000個以上で粒径とその体積分率から、次式で体積平均径 d を得る。粒径の異なる2種類以上の粒子を含有している場合には、それぞれの粒子について同様の測定を行い、粒径を求めた。

$$d = \sum (d_i \cdot N_{vi})$$

ここで、 d_i は粒径、 N_{vi} はその体積分率である。粒子がプラズマ低温灰化処理法で大幅にダメージを受ける場合には、フィルム断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、3000~100000倍で観察する。TEMの切片厚さは約100nmとし、場所をかえて500視野以上測定し、上記式から体積平均径 d を求める。

B. 粒子の体積形状係数

走査型電子顕微鏡で、粒子の写真を例えば5000倍で10視野撮影した上、画像解析処理装置を用いて、投影面最大径および粒子の平均体積を算出し、下記式により体積形状係数を得た。

【0036】

$$f = V / D_m^3$$

ここで、 V は粒子の平均体積 (μm^3)、 D_m は投影面の最大径 (μm) である。

C. フィルム積層厚み

表面からエッチングしながら XPS (X線光電子光法)、IR (赤外分光法) あるいはコンフォーカル顕微鏡などで、その粒子濃度のデプスプロファイルを測定する。片面に積層したフィルムにおける表層では、表面という空気-樹脂の界面のために粒子濃度は低く、表面から遠ざかるにつれて粒子濃度は高くなる。本発明の片面に積層したフィルムの場合は、深さ $[I]$ で一旦極大値となった粒子濃度がまた減少し始める。この濃度分布曲線をもとに極大値の粒子濃度の $1/2$ になる深さ $[II]$ (ここで、 $II > I$) を積層厚さとした。さらに、無機粒子などが含有されている場合には、二次イオン質量分析装置 (SIMS) を用いて、フィルム中の粒子のうち最も高濃度の粒子の起因する元素とポリエステルの炭素元素の濃度比 (M^+ / C^+) を粒子濃度とし、層 (A) の表面からの深さ (厚さ) 方向の分析を行う。そして上記同様の手法から積層厚さを得る。

D. 全反射ラマン結晶化指数

試料をエポキシ樹脂に包埋し、研磨を行って断面を出した。平面方向に異なる5ヶ所において、厚み方向に $1\mu m$ 毎 ($6\mu m$ のフィルムであれば6点、 $4.5\mu m$ のフィルムであれば4点) に結晶化指数を測定し、同じ厚み方向位置の平均値を計算し、その値から最大値、最小値及びばらつきを計算した。平面方向は断面を切り出した後フィルム表面から深さ $1\mu m$ までの領域を長手及び幅方向に2mmおきに各6点 ($12.7mm$ テープ幅相当) 計12点を下記条件で測定し、ばらつきを計算した。 $1730cm^{-1}$ (カルボニル基の伸縮振動) の半値幅を結晶化指数とした。

【0037】

レーザーラマン分光の測定条件は次の通りである。

【0038】

装置 ; Jobin Yvon社製 Ramanor U-1000

マイクロラマン ; 測定装置 180° 散乱

試料台

光源 ; Ar⁺ レーザー、NEC GLG3300、波長 515nm

分光器 ; 構成 1m Czerny - Turner型

Double Monochromator

回折格子 Plane Holographic、1800g/mm

110×110mm
分散 $9.23\text{cm}^{-1}/\text{mm}$
逆行除去率 10^{-14} (20cm^{-1})

検出器 ; PM RCA31034、浜松電子製943-02

E. フィルムのヤング率

J I S-K 7127の方法に従い、インストロンタイプの引張試験機を用いて23℃、65%RHにてヤング率を測定した。フィルムの縦方向(MD)および幅方向(TD)に切り出した幅10mm、長さ100mmの試料フィルムを引っ張り測定した。

F. 温度膨張係数

フィルムを幅4mmにサンプリングし、試長15mmになるように真空理工(株)製TMA TM-3000および加熱制御部TA-1500にセットした。0.5gの荷重をフィルムにかけて、温度を室温(23℃)から50℃まで上昇させた後、一旦室温まで温度を戻した。その後、再度温度を室温から50℃まで上昇させた。その時の30℃から40℃までのフィルムの変位量(ΔL_{mm})を測定し、次式から温度膨張係数を算出した。

【0039】

$$\text{温度膨張係数}(\text{}/^\circ\text{C}) = (\Delta L / 15) / (40 - 30)$$

G. 湿度膨張係数

フィルムを幅10mmにサンプリングし、試長200mmになるように大倉インダストリー製のテープ伸び試験器にセットし、温度30℃、湿度40%RHから80%RHまで変化させ30分保持した後、変位量(ΔL_{mm})を測定し、次式から湿度膨張係数を算出した。

【0040】

$$\text{湿度膨張係数}(\text{}/\% \text{RH}) = (\Delta L / 200) / (80 - 40)$$

H. 熱収縮率

フィルムを長手及び幅方向に幅10mm、長さ250mmに切り出し、約200mmの間隔で2本の標線を入れ、その間隔を23℃で測定する(これを X_{mm} とする)。この試料の先端に0.4gの荷重をかけた状態で100℃雰囲気中30分間放置した後の標線間の間隔を再度23℃で測定し(これを Y_{mm} とする)、 $100 \times (X - Y) / X$ をもって熱収縮率とした。

I. 寸法変化率

フィルムを長手方向 100mm、幅方向 30mmに切り出し、23℃、65%RH無荷重の条件下にて、24時間調湿調温した後、大日本印刷(株)製クロムマスク上に、サンプルを静電気でより貼り付け、光学顕微鏡を用いて幅方向の長さ(L_0)を測定する。その後、49℃、90%RHの条件下、長手方向に32MPaの荷重をかけた状態で、72時間放置した。72時間後、荷重を解放し、23℃、65%RH、無荷重の条件下にて24時間調湿調温後、幅方向の長さ(L_1)を測定した。幅方向の寸法変化率は下記式により求めた。

$$\text{幅方向の寸法変化率}(\%) = [(L_1 - L_0) / L_0] \times 100$$

J. 延伸ロールの表面粗さ

Mitutoyo(株)製の表面粗さ計サーフテスト301を使用して、カットオフ0.25mmにてロール幅方向3点において中心面平均粗さを測定し、その平均値を採用した。

K. 高温熱処理による微小平面性の評価

フィルムを100℃のオーブンに24時間放置することにより熱処理を行った。熱処理前後の層(A)の微小平面性をWYKO社製 非接触3次元粗さ計TOPO-3Dを用いて、測定面積倍率4.16倍、測定面積 $239 \times 239 \mu\text{m}$ (0.057mm^2)で測定した。該粗さ計に内蔵された表面解析ソフト(ver. 4.90)により、空間周波数 10cm^{-1} と 200cm^{-1} におけるRelative Powerを求めた。測定は10回行い、平均値をもってRelative Powerの値とした。WRaは熱処理前フィルムのみ測定した。

【0041】

なお、Relative Powerは、各空間周波数におけるパワースペクトラム $P(f_x, f_y)$ を対数スケール(dB)で表した値であり、 $P(f_x, f_y) 1\text{nm}^2$ の表面うねりを0dBと表記するよう解析ソフト中で基準化されている。xをフィルム幅方向、yをフィルム長手方向として測定した。 $P(f_x, f_y)$ は、それぞれ下記式により計算される。

【0042】

【数1】

$$P(f_x, f_y) = \frac{1}{A} \{FT[h(x, y)]\}^2$$

【0043】

式中、 $P(f_x, f_y)$ はパワースペクトラムであり、 A は測定面積、 FT は $\iint h(x, y) \exp[i2\pi(x \cdot f_x + y \cdot f_y)]$ で表されるフーリエ変換の演算、 $h(x, y)$ は表面形状データ、 f_x, f_y は空間上の周波数座標である。

【0044】

【数2】

$$WRa = \frac{1}{MN} \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^N |Z_{jk} - \bar{Z}|$$

ここで、
$$\bar{Z} = \frac{1}{MN} \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^N |Z_{jk}|$$

【0045】

また、 Z_{jk} は、測定方向とそれと直交する方向をそれぞれ M, N 分割したときの各方向の j 番目、 k 番目の位置における3次元粗さチャート上の高さである。

【0046】

空間周波数 $10(1/\text{mm})$ および $200(1/\text{mm})$ の強度差を読み取り I^{10-200}_{TD} と表す。この値は、フィルム表面の微小平面性の度合いを示しており、値が大きいほど微小平面性が悪い。測定機器はWYKOに特定するものではなく、同様の測定が可能な非接触3次元粗さ計ZYGOや、原子間力顕微鏡AFMを用いても良い。

K. 微小平面性の評価

熱処理前後の I^{10-200}_{TD} の差が大きいほど熱処理により微小平面性が悪化したことを示すため、下記基準で評価した。

【0047】

熱処理前後の I^{10-200}_{TD} の差が0以上2dB未満	:	○○
熱処理前後の I^{10-200}_{TD} の差が2以上4dB未満	:	○
熱処理前後の I^{10-200}_{TD} の差が4dB以上	:	×

○○及び○を合格とした。

【0048】

実施例1

平均粒径 $0.06 \mu\text{m}$ 、体積形状係数 $f=0.51$ の球状シリカ粒子を含有するポリエチレンテレフタレートと実質上粒子を含有しないポリエチレンテレフタレートのペレットを作り、球状シリカ粒子の含有量が0.2重量%となるよう2種のペレットを混合することにより熱可塑性樹脂Aを調製した。また、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 、体積形状係数 $f=0.52$ のジビニルベンゼン/スチレン共重合架橋粒子を含有するポリエチレンテレフタレートと、平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ 、体積形状係数 $f=0.52$ のジビニルベンゼン/スチレン共重合架橋粒子を含有するポリエ

チレンテレフタレート、および実質上粒子を含有しないポリエチレンテレフタレートのペレットを、 $0.3\mu\text{m}$ の粒子含有量が0.26重量%、 $0.8\mu\text{m}$ の粒子含有量が0.01重量%となるよう混合した熱可塑性樹脂Bを調製した。これらの熱可塑性樹脂をそれぞれ 160°C で8時間減圧乾燥した後、別々の押出機に供給し、 275°C で溶融押出して高精度濾過した後、矩形の2層用合流ブロックで合流積層し、2層積層とした。その後、 285°C に保ったスリットダイを介し冷却ロール上に静電印可キャスト法を用いて表面温度 25°C のキャストイングドラム巻き付け冷却固化して未延伸積層フィルムを得た。この未延伸積層フィルムをリニアモーター式の同時二軸延伸機により 95°C で長手及び幅方向にそれぞれ3.5倍、トータルで12.3倍延伸しその後、再度 180°C で1.5倍長手方向に延伸し、定長下で 220°C で3秒間熱処理した。フィルムとシャッターの距離を20mm、フィルム上下の温度差を 10°C とした。その後長手方向に1%、幅方向に2%の弛緩処理を施し、総厚み $6\mu\text{m}$ 、層(B)の厚み $0.5\mu\text{m}$ のフィルム原反を得た。

【0049】

実施例 2

層(A)に添加する粒子の粒径($f=0.52$)と添加量、及び層(B)に添加する粒子の添加量、さらに長手及び幅方向の倍率を変更する以外は実施例1と同様にして二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

【0050】

実施例 3

平均粒径 $0.10\mu\text{m}$ 、体積形状係数 $f=0.51$ の球状シリカ粒子を含有するポリエチレンテレフタレートと実質上粒子を含有しないポリエチレンテレフタレートのペレットを作り、球状シリカ粒子の含有量が0.1重量%となるよう2種のペレットを混合することにより熱可塑性樹脂を調製し、 $5\mu\text{m}$ の単層フィルムとする以外は実施例1と同様にして二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

【0051】

実施例 4

層(A)に添加する粒子の添加量、及び層(A)、層(B)の厚みを変更する以外は実施例1と同様にして未延伸積層フィルムを作成し、逐次二軸延伸法により延伸した。まず延伸温度 110°C で2段階に分けて長手方向に3.1倍延伸した。このとき接触する延伸ロールには表面粗さ R_a が $0.40\mu\text{m}$ のシリコンロールを用い、更にニップロール間で平行に延伸することで延伸時のフィルムとロールの接触時間は0.05秒とした。その後、この一軸延伸フィルムをテンタにより温度 95°C で幅方向に3.2倍延伸した後、 140°C で1.7倍再縦延伸し、定長下で 210°C で3秒間熱処理した。フィルム上下の温度差は 3°C であった。その後幅方向に2%の弛緩処理を施し、総厚み $4.5\mu\text{m}$ 、層(B)の厚み $0.4\mu\text{m}$ のフィルム原反を得た。

比較例 1

延伸温度を 125°C 、延伸ロールに表面粗さが $0.6\mu\text{m}$ のセラミックスロールを用いる以外は実施例4と同様にして二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

比較例 2

延伸温度を 125°C 、延伸ロールに表面粗さが $0.6\mu\text{m}$ のセラミックスロールを用い、さらに延伸時にフィルムをロールに巻き付けて延伸することでフィルムとロールの接触時間を0.15秒とする以外は実施例4と同様にして二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

比較例 3

長手及び幅方向の延伸倍率を変更し、熱固定温度を 200°C 、フィルムとシャッターの距離を250mm、フィルム上下の温度差を最大で 20°C とする以外は、実施例2と同様にして二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

【0052】

【表1】

	フィルム厚み			層(A)			層(B)					
	総厚み[μm]	t_b [μm]	t_b/d II	不活性粒子 I dI [μm]	濃度[重量%]	WRa^A [nm]	不活性粒子 II dII [μm]	濃度[重量%]	不活性粒子 III $dIII$ [μm]	濃度[重量%]	WRa^B [nm]	延伸方法
実施例1	6.0	0.5	0.63	0.06	0.2	0.8	0.8	0.01	0.3	0.26	4.4	同時二軸
実施例2	6.0	0.5	0.63	0.3	0.1	4.5	0.8	0.05	0.3	0.60	6.8	同時二軸
実施例3	5.0	—	—	0.1	0.1	2.5	—	—	—	—	—	同時二軸
実施例4	4.5	0.4	0.50	0.06	0.05	0.7	0.8	0.01	0.3	0.26	4.3	逐次二軸
比較例1	4.5	0.4	0.50	0.06	0.05	1.0	0.8	0.01	0.3	0.26	4.4	逐次二軸
比較例2	4.5	0.4	0.50	0.06	0.05	1.4	0.8	0.01	0.3	0.26	4.4	逐次二軸
比較例3	6.0	0.5	0.63	0.3	0.1	4.7	0.8	0.05	0.3	0.60	7.0	同時二軸

【0053】

【表 2】

	フィルム物性				熱収縮率				厚み方向			平面方向	微小平面性
	長手方向 ヤング率[MPa]	幅方向 ヤング率[MPa]	温度膨張係数 [10 ⁻⁴ /°C]	湿度膨張係数 [10 ⁻⁴ /RH]	幅方向の寸法 変化率[%]	熱収縮の和 [%]	長手方向 [%]	幅方向[%]	MAX [cm ⁻¹]	MIN [cm ⁻¹]	Δic厚み方向	Δic平面方向	100°C×24hr
実施例1	8200	4200	9	10	-0.18	1.8	1.7	0.1	13.7	13.5	0.2	0.3	○O(0.5dB)
実施例2	5000	7000	-1	6	-0.28	2.1	1.7	0.4	13.8	13.5	0.3	0.4	○O(1.5dB)
実施例3	8300	4100	10	10	-0.18	1.8	1.7	0.1	13.6	13.4	0.2	0.3	○O(0.7dB)
実施例4	8300	4200	10	10	-0.20	2.1	2.1	0.0	13.9	13.2	0.7	0.5	O(3.3dB)
比較例1	8200	4200	10	10	-0.20	2.1	2.1	0.0	14.5	13.3	1.2	1.4	×(5.1dB)
比較例2	8200	4200	10	10	-0.20	1.8	1.7	0.1	15.1	13.3	1.8	2.3	×(6.0dB)
比較例3	5100	4400	11	11	-0.28	2.3	1.6	0.7	15.8	14.9	0.9	0.5	×(4.2dB)

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 4 】

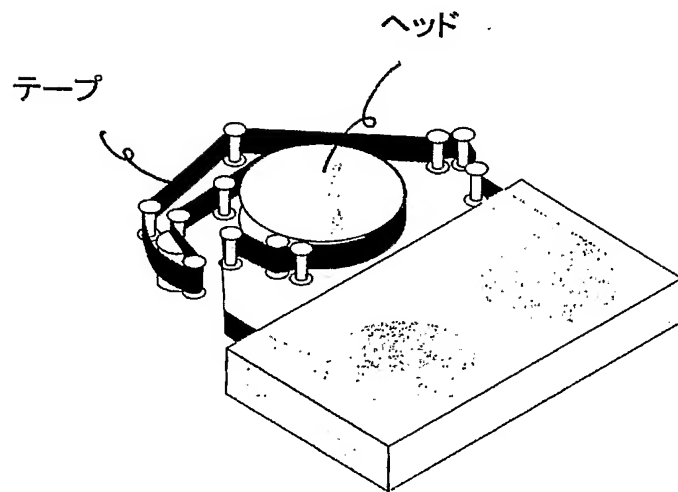
【図 1】一般的なヘリカル記録方式の概略図である。

【図 2】一般的ナリニア記録方式の概略図である。

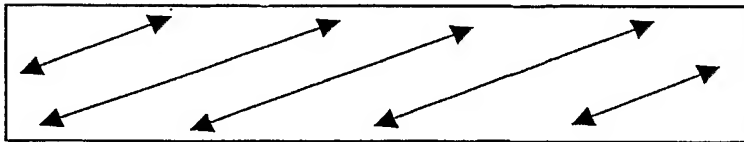
【書類名】図面

【図 1】

ヘリカル記録方式

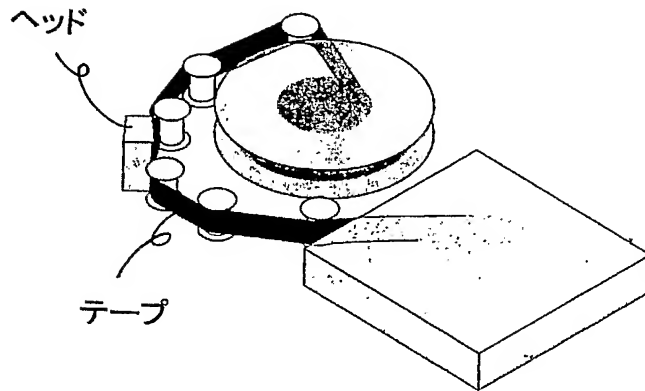


ヘッド走行方向

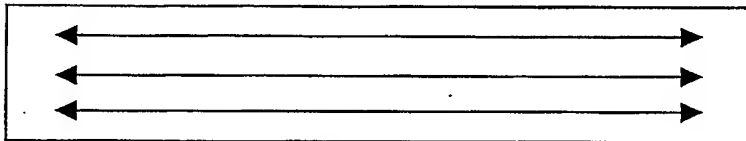


【図 2】

リニア記録方式



ヘッド走行方向



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

フィルム厚み方向の全反射ラマン結晶化指数、及び結晶化指数のばらつきをある特定の範囲に制御することにより、高温保管やフィルム加工時の熱負荷によるフィルム表面の微小平面性悪化を防止したフィルムを提供することにある。

【解決手段】

フィルム厚み方向の全反射ラマン結晶化指数 I_c が、 $8\text{cm}^{-1} \sim 15\text{cm}^{-1}$ 以下であり、かつ I_c の最大値と最小値の差を 1cm^{-1} 以下とすることにより達成できる。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 4 - 0 3 9 4 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社